UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

PHOSPHORPENTACHLORID

AUF DAS NATRIUMSALZ DER

β-NAPHTOL-α-DISULFONSÄURE.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

MORITZ CRUISMANN

AUS RIEMKE IN WESTFALEN.

ACAD. LUGD.-BAT. BIBL.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1888.

UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

PHOSPHORPENTACHLORID

AUF DAS NATRIUMSALZ DER

β-NAPHTOL-α-DISULFONSÄURE.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

MORITZ CRUISMANN

AUS RIEMKE IN WESTFALEN.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0101

Seinen

THEUREN Eltern

AUS

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Von den beiden Disulfonsäuren des β-Naphtol's, welche in der Litteratur mit den Namen β-Naphtol-β-Disulfonsäure und β-Naphtol-α-Disulfonsäure bezeichnet sind, hat O. Schmidt[1] für die β-Naphtol-β-Disulfonsäure den Stellungsnachweis der Sulfongruppen zur Hydroxylgruppe nach der Methode von Claus mit der Phosphorpentachloridreaktion geliefert.

Claus und Schmidt erhielten auf diese Weise ein Trichlornaphtalin, welches bei der Oxydation mit Chromsäure ein Trichlornaphtochinon und ferner bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Dichlorphtalsäure lieferte. Sämmtliche Substituenten in diesem Trichlornaphtalin müssen demnach die β-Stellung einnehmen und ebenso müssen also auch in der β-Naphtol-β-Disulfonsäure die beiden Sulfongruppen und die Hydroxylgruppe die β-Stellung einnehmen und zwar, wie dieses nicht anders möglich ist, auf beide Kerne vertheilt.

---

[1] Freiburger Inaugural-Dissertation 1884. Siehe auch Ad. Claus und O. Schmidt: Berl. Ber. 19, p. 3172.

Es war nun interessant zu erfahren, in welcher Stellung zur Hydroxylgruppe sich die beiden Sulfongruppen in der β-Naphtol-α-Disulfonsäure befinden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Claus unternahm ich die darauf bezügliche nähere Untersuchung.

Als Ausgangsmaterial wurde mir das Natriumsalz der Säure durch gütige Vermittlung des Herrn Professor Claus von der Fabrik „Meister Lucius & Brüning in Höchst am Main“ zur Verfügung gestellt, wofür ich mir erlaube, meinen besten Dank auszusprechen.

Schon Fasolt[1] hat sich mit der Untersuchung der β-Naphtol-α-Disulfonsäure beschäftigt, er hat dieselbe jedoch vorzüglich auf die Ester der Säure, welche diese mit den Umsetzungsprodukten des Phosphorpentachlorid's, als Phosphoroxychlorid und phosphoriger Säure, bildet, beschränkt, und erst zum Schluss seiner Arbeit hat er der mit Wasserdämpfen flüchtigen Reaktionsprodukte Erwähnung gethan.

Wegen der geringen Ausbeute, die er an diesen Stoffen erhielt, konnte er jedoch keine nähere Untersuchung damit anstellen.

---

[1] Freiburger Inaugural-Dissertation 1881.

Da die mir gestellte Aufgabe dahin zielte, wesentlich die mit Wasserdämpfen flüchtigen Produkte einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, so kam es in erster Linie darauf an, eine gute Ausbeute an diesen Verbindungen zu erreichen. Zu diesem Zwecke stellte ich folgende Versuche an.

Das bei 120° C. gut getrocknete Natriumsalz wurde für die ersten Versuche mit 3 Molecülen Phosphorpentachlorid in einer Reibschale gut gemischt: Schon bei dieser Arbeit tritt Reaktion ein. Diese Mischung wurde in einem mit langer eingeschliffener Glasröhre versehenen Kolben bei einer Temperatur von 140° C. im Oelbade so lange erwärmt, bis aus dem Ansatzrohr keine Entwicklung von Salzsäuredämpfen mehr stattfand, bis also die Reaktion beendet war. Die schmutzig graue Reaktionsmasse wurde mit Aether ausgeschüttelt und hierzu Wasser gegeben, worin sich die anorganischen Bestandtheile lösen, während die organischen Produkte sich in der ätherischen Schicht befinden.

Der Aether wurde abgedampft und im Rückstande befand sich nun eine syrupartige braune Masse, aus welcher kein einheitlicher Körper erhalten werden konnte.

Diese Masse wurde mit 3 Molecülen Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren im Schiessofen einer Temperatur von 210° C. zehn Stunden lang ausgesetzt.

Nach dieser Zeit befand sich in den Röhren eine unansehnliche grau braune Masse, welche, da ich nur auf die mit Wasserdämpfen flüchtigen

Bestandtheile rechnete, sofort mit Wasser versetzt und der Destillation unterworfen wurde.

Es ging hierbei eine fast weisse Substanz, welche wesentlich aus Dichlornaphtol und Trichlornaphtalin bestand, über.

Bei dieser Gewinnungsart erhielt ich ungefähr eine 5procentige Ausbeute des angewandten Natriumsalzes.

Diese Methode wurde wegen des geringen Ertrages verlassen und dann folgender Versuch angestellt:

Das gut getrocknete Natriumsalz wurde mit 5 Molecülen Phosphorpentachlorid in Schiessröhren gebracht so zwar, dass, um die lästige Mischung in der Reibschale zu vermeiden, die einzelnen Substanzen einfach aufeinander geschichtet wurden. Nachdem ich dieselben wiederum 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 210° C. erhitzt hatte, musste ich die Bemerkung machen, dass kaum eine Reaktion eingetreten war, ich nahm daher die Mischung nach dem Zuschmelzen der Röhren vor, welche auch gut gelang. Aber auch bei diesem Verfahren erzielte ich keine bessere Ausbeute der erwünschten Produkte und da ich jedes Mal nur zehn Gramm Natriumsalz in jeder Röhre in Anwendung bringen konnte, so war die Darstellung eine sehr theure; ich verliess daher auch diesen Weg, und behandelte nunmehr 200 Gramm des Natriumsalzes mit 600 Gramm Phosphorpentachlorid, welche in einem

starken Becherglase vorher gemischt waren, im Autoclaven bei einer Temperatur des Oelbades von 230—250° C. zwölf Stunden lang. So erzielte ich endlich eine fast 7procentige Ausbeute an Rohmaterial.

Unter diesen Umständen ist es nicht zu verwundern, dass ich in kurzer Zeit zwölf Kilo Phosphorpentachlorid verarbeitet hatte, um genügendes Material für die fernere Bearbeitung zu erhalten.

Nunmehr wurde zur Trennung der gebildeten mit Wasserdämpfen übergegangenen Substanzen geschritten.

Ich hatte also, wie gesagt, ein Dichlornaphtol und ein Trichlornaphtalin zu erwarten, da bekanntlich nach den wiederholt gemachten Erfahrungen die Reaktion so verläuft, dass zuerst die Hydroxylgruppen der Sulfonreste, dann die beiden Sulfongruppen und erst nach diesen die Naphtolhydroxylgruppe durch Chlor ersetzt werden.

Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen in 3 Phasen:

$$C_{10}H_5.OH\begin{matrix}SO_2.ONa\\SO_2.ONa\end{matrix} + 2PCl_5 = 2NaCl + 2POCl_3 + C_{10}H_5.OH.\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix};$$

$$C_{10}H_5.OH\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix} + 2PCl_5 = 2POCl_3 + 2SOCl_2 + C_{10}H_5.OH.(Cl)_2;$$

$$C_{10}H_5.OH\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_{10}H_5Cl_3.$$

Dichlornaphtol.

Vermöge des säureartigen Charakters der Naphtole gelingt die Trennung des Dichlornaphtols von den gechlorten Naphtalinen leicht dadurch, dass man das Rohmaterial mit verdünnter Kalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade digerirt und dann die Lösung von den ungelöst gebliebenen gechlorten Naphtalinen abfiltrirt.

Das dunkelbraun gefärbte Filtrat wird mit Säure im Ueberschuss versetzt, worauf sich das Naphtol in braunen Flocken ausscheidet.

Um ein rein weisses Präparat zu erhalten, filtrirte ich den Niederschlag ab, löste ihn wieder in verdünnter Lauge, fällte dann wieder mit Säure und setzte diese Operation häufiger fort, jedoch erhielt ich so kein rein weisses Produkt.

Ich unterwarf jetzt das Naphtol der Destillation mit Wasserdämpfen und auf diese Weise

bekam ich direkt ein schneeweisses Produkt, welches den constanten Schmelzpunkt 115° C. (uncorr.) zeigte.

Mit einer kleinen Probe stellte ich einen Sublimationsversuch an, um zu einem womöglich noch reineren Naphtol zu gelangen.

Unter starker Verkohlung der Substanz sublimiren prachtvoll weisse Nadeln, welche ebenfalls den constanten Schmelzpunkt 115° C. (uncorr.) haben und aus reinem Dichlornaphtol bestehen, wie folgende Chlorbestimmung und Verbrennung ergab:

Chlorbestimmung nach Carius.

Angewandte Substanz 0,1532 gr. ergaben 0,2073 gr. AgCl, entsprechend 0,0512 gr. Cl
= 33,42 % Cl.

Gefunden:	Berechnet:
33,42 % Cl	33,33 % Cl.

Verbrennung, ausgeführt mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupfer- und Silberspirale:

Angewandte Substanz 0,0728 gr. ergaben 0,1498 gr. CO_2 = 0,04085 gr. C; und 0,02 gr. H_2O = 0,002132 gr. H.

Gefunden:	Berechnet:
56,11 % C	56,33 % C
2,92 % H	2,81 % H.

Trichlornaphtalin.

Während ich also auf ziemlich leichte Art zu dem reinen Dichlornaphtol gelangt war, gestaltete sich die Reingewinnung des Trichlornaphtalins um so schwieriger.

Den in Kalilauge unlöslichen Rückstand löste ich in Alkohol und liess auskrystallisiren. Die anscheinend reine Krystallisationsmasse zeigte keinen constanten Schmelzpunkt: vielmehr differirte er zwischen 70—90° C.

Eine vorgenommene Chlorbestimmung ergab für die Berechnung auf ein Trichlornaphtalin 5 % Chlor zu viel: es musste also eine weitere Chlorirung stattgefunden haben, was bei der hohen Temperatur, bei welcher gearbeitet worden war, nach in verschiedenen anderen Fällen gemachten Erfahrungen nicht zu verwundern ist, da Phosphorpentachlorid bei 148° C. in Phosphortrichlorid und 2 Atome Chlor dissociirt und so leicht eine weitere Chlorirung hervorrufen kann.

Ein Versuch, durch fractionirte Sublimation zu einem reinen Trichlorid zu gelangen, verlief ebenso erfolglos, da die höher chlorirten Naphtaline dieselben Sublimations- und fast dieselben Krystallisationsfähigkeiten wie das Trichlorid zu besitzen scheinen.

Durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol erhielt ich kein besseres Resultat.

Auch andere Lösungsmittel, wie Aether, Chloroform und Essigsäure führten zu negativem Ausgange, ich kehrte daher zu Alkohol zurück, welches ich als bestes Krystallisationsmittel fand; und hiermit gelang es mir dann auch endlich nach ungefähr vierzigmaligem Umkrystallisiren zu einem Produkte zu gelangen, welches den constanten Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.) hat und nach folgender Chlorbestimmung und Verbrennung die Zusammensetzung des reinen Trichlornaphtalins hat.

Angewandte Substanz 0,3069 gr.: Gefunden AgCl = 0,575 gr. = 0,1422 gr. Cl = 46,32 % Cl.

Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupfer- und Silberspirale:

Angewandte Substanz 0,2687 gr. ergaben:

0,5099 gr. CO_2 = 0,13907 gr. C,

0,0547 gr. H_2O = 0,006077 gr. H.

Gefunden:	Berechnet:
51,78 % C	51,83 % C
2,26 % H	2,16 % H
46,32 % Cl	46,0 % Cl.

Durch das häufige Umkrystallisiren war die Ausbeute an reinem Trichlornaphtalin eine ziemlich geringe geworden und zu einigen Versuchen musste ich ein weniger reines Trichlorid anwenden, da, wie schon erwähnt, die Reingewinnung mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Das **Trichlornaphtalin** krystallisirt und sublimirt in weissen Nadeln.

In der Litteratur finden sich schon drei Trichlornaphtaline vom Schmelzpunkt 90 °C. angeführt, und zwar eines von Atterberg[1], erhalten beim direkten Chloriren von Nitronaphtalin, ein zweites von Ad. Claus und O. Schmidt[2], dargestellt durch Behandeln von β-naphtol-β-disulfonsaurem Natrium mit Phosphorpentachlorid und das dritte von Ad. Claus und Knyrim[3] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-naphtol-β-sulfonsaures Natrium erhalten.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das von mir dargestellte Trichlornaphtalin identisch mit dem von Claus und Knyrim: denn zunächst stimmt es in den physikalischen Eigenschaften mit demselben vollkommen überein und auch die damit angestellten Reaktionen führten zu genau denselben Resultaten.

---

[1] Berl. Ber. 9, 626.

[2] Berl. Ber. 19, 3174.

[3] Berl. Ber. 18, 2924.

Oxydation des Dichlornaphtol's mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Durch Oxydation meines Dichlornaphtol's zu einem Oxynaphtochinon und weitere Oxydation zu einer Phtalsäure hoffte ich den Beweis erbringen zu können, wie die Stellung der Chloratome zur Hydroxylgruppe sei und ob auf einen oder beide Kerne vertheilt. Ich stellte daher genau nach der Vorschrift von Claus und Knyrim den Versuch mit Chromsäure an, welche sich als das beste Oxydationsmittel für die Ueberführung der Naphtalinderivate in die entsprechenden Chinone erwiesen hat.

Zur Bequemlichkeit stellte ich mir eine 10procentige Chromsäurelösung in Eisessig dar und arbeitete nun auf folgende Art:

Ein Gramm Dichlornaphtol wurde in Eisessig gelöst und in die kochende Lösung die für

Oxynaphtochinonbildung berechnete Menge Chromsäure einfliessen gelassen: Es wurde zunächst erwartet, dass die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich gehen würde:

$$C_{10}H_6Cl_2O + 2CrO_3 = C_{10}H_4Cl_2O_3 + Cr_2O_3 + H_2O.$$

Nach kurzer Zeit war die anfangs rothbraune Flüssigkeit durch Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd grün geworden, die Oxydation musste also stattgefunden haben. Die grüne Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein gelb gefärbter Niederschlag ausschied, welcher zum grössten Theile aus dem gewünschten Oxynaphtochinone, zum Theil aber auch aus noch unangegriffenem Dichlornaphtol bestand.

Zur Trennung wurde die gelbe Masse mit Sodalösung digerirt: Sofort tritt die Rothfärbung der Lösung ein, welche für alkalische Lösungen der Oxychinone so charakteristisch ist.

Von dem ungelöst gebliebenen Theile wurde die Oxychinonlösung durch Filtration getrennt und zur Abscheidung des Oxynaphtochinons die Natriumverbindung mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt.

Hierbei fiel gelbes Oxynaphtochinon aus. Nach dem Filtriren unterwarf ich den Körper der Sublimation.

Unter geringer Verkohlung sublimirten gelbe

filzige Nädelchen, welche den Schmelzpunkt 215° C. (uncorr.) zeigen.

Das gelbe Sublimat war chlorhaltig und eine vorgenommene Chlorbestimmung ergab, die Zusammensetzung des Monochloroxynaphtochinon's.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz 0,103 gr. ergaben 0,0707 gr. AgCl = 0,0175 gr. Cl.

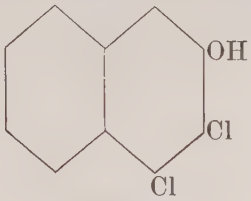
Berechnet:	Gefunden:
16,99 % Cl	16,78 % Cl.

Es ist also bei der Oxydation nur **ein** Chlor wegoxydirt worden, und da nach unsern Erfahrungen nur dann ein Chlor bei der Oxydation von chlorirten Naphtolen zu Naphtochinonen wegoxydirt wird, wenn dasselbe sich in α-Stellung im Naphtalinkern befindet, so muss also **ein** Chloratom im Dichlornaphtol in einer α-Stellung stehen.

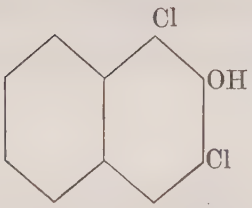
Nun sind aber Ad. Claus und Knyrim durch Oxydation des aus α-Naphtol-β-Sulfonsäure erhaltenen Trichlornaphtalin's mit Chromsäure zu dem bekannten bei 189° C. schmelzenden α-Dichlornaphtochinon und durch weitere Behandlung des letzteren mit alkoholischer Kalilauge zu dem entsprechenden Chloroxynaphtochinon gelangt, welches den Schmelzpunkt 215° C. hat.

Allen Eigenschaften nach ist mein Chloroxynaphtochinon identisch mit dem von Ad. Claus und Knyrim erhaltenen, mein Dichlornaphtol muss

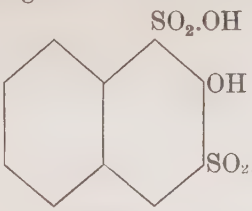
demnach ein Chlor in α-Stellung und ein Chlor in β-Stellung auf **derselben** Seite des Naphtalin's haben, und es sind daher nur die folgenden zwei Formeln für das von mir erhaltene Dichlornaphtol möglich:



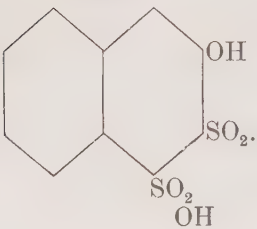
oder



Und die β-Naphtol-α-Disulfonsäure kann daher nur nach einem der beiden folgenden Strukturformeln zusammengesetzt sein:



oder



Oxydation des Chloroxynaphtochinon's mit Chromsäure in verdünnter Eisessiglösung.

Ist die Annahme richtig, dass das von mir erhaltene Chloroxynaphtochinon mit dem von Claus und Knyrim identisch ist, so muss durch weitere Oxydation desselben reine Phatalsäure entstehen.

Bevor ich diese Oxydation vornahm, versuchte ich durch direkte Oxydation des Trichlornaphtalin's zu constatiren, ob die drei Substituenten an derselben Seite des Naphtalinkernes angelagert sind und ob, wenn dieses der Fall, eventuell die chlorirte oder die nicht chlorirte Seite aboxydirt wird.

Zu diesem Zwecke löste ich mein Trichlornaphtalin durch Kochen in Eisessig und setzte so viel Chromsäure zu, als zur Umsetzung nöthig ist, um dasselbe zu Phtalsäure zu oxydiren.

Nach der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und von dem sich ausscheidenden Trichlornaphtalin, welches zum geringen Theil nicht mit in Reaktion getreten war, abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, um die erhoffte Phtalsäure zu erhalten.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine krümmlige weisse Masse, welche sublimirt wurde. Das Sublimat war chlorhaltig und zwar ergaben die Chlorbestimmungen von zwei verschiedenen Oxydationsprodukten das merkwürdige Resultat, dass je nach Umständen **verschiedene** gechlorte Phtalsäuren erhalten werden.

Bei der ersten Chlorbestimmung der sublimirten Säure ergab sich ein Gehalt von 24,71 % Cl, während für Monochlorphtalsäureanhydrid sich 19,18 % Cl und für Dichlorphtalsäureanhydrid 32,42 % Cl berechnen.

Eine Chlorbestimmung, welche mit der Säure vorgenommen wurde, die bei einer zweiten Oxydation gewonnen war, zeigte den Gehalt von 23,55 % Cl, also auch hier musste ein Gemenge mehrerer Säuren vorliegen.

Diese auffallende Erscheinung lies sich nur dadurch erklären, dass bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, indem beim Trichlornaphtalin die chlorirte Seite aboxydirt wird, sich

Chromylchlorid bildet und dieses eine secundäre Chlorirung bewirkt.

Analoge Fälle sind im hiesigen Laboratorium verschiedentlich beobachtet worden, so erhielten Claus und Volz[1] durch Oxydation ihres aus β-Naphtol-β-Sulfonsäure erhaltenen Dichlornaphtalins ein Gemenge mehrerer chlorirten Säuren, wo reine Phtalsäure hätte entstehen müssen. Ferner erhielt Oehler[2] durch Oxydation seines Tetrachlornaphtalins, bei welchem alle 4 Substituenten in einem Kern stehen, ein Gemenge mehrerer chlorirter Säuren. Claus und Schweitzer[3] endlich machten die Bemerkung, als sie Dichlorkresol zu dementsprechenden Toluchinon oxydirten, dass sich ein Gemenge von Di- und Trichlortoluchinon gebildet hatte: es musste also auf alle Fälle eine secundäre, weitere Chlorirung des ursprünglich entstandenen Produktes stattgefunden haben.

Claus und Schweitzer gelang es dann auch später, als sie statt mit Chromsäure in Eisessiglösung die Oxydation mit Kaliumdichromat

---

[1] Berl. Ber. 18, 3154. Vergl. a. Freiburger Inaug.-Dissert. 1884.

[2] Berl. Ber. 15, 312. Vergl. a. Freiburger Inaug.-Dissert. 1881.

[3] Berl. Ber. 19, 927. Vergl. a. Freiburger Inaug.-Dissert. 1884.

und stark verdünnter Schwefelsäure vornahmen, zu dem erwünschten Monochlortoluchinon zu kommen. Es hatte sich also, da Wasser bei der Oxydation zugegen war, Chromylchlorid nicht bilden können, da etwa gebildetes sofort durch das vorhandene Wasser zersetzt werden musste.

Auf diese Thatsache mich stützend unternahm ich den Oxydationsversuch meines Chloroxynaphtochinons mit Chromsäure in Eisessig, dem ich 5 % Wasser zugesetzt hatte. Aus dem Vorrath von Dichlornaphtol wurde zunächst auf die oben beschriebene Art Chloroxynaphtochinon dargestellt.

Dasselbe wurde in Eisessig, dem ich 5 % Wasser zugesetzt hatte, gelöst und in die kochende Lösung allmählich Chromsäure zugegeben. Die Oxydation geht so nur langsam vor sich. Nach fünfstündigem Kochen am Rückflusskühler wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die zu erhoffende Säure mit Aether ausgeschüttelt. Die aetherische Lösung hinterlies beim Verdunsten einen weissen Rückstand, welcher zur Reinigung der Sublimation unterworfen wurde.

Es sublimirten schöne weisse Nadeln an, welche den Schmelzpunkt 128° C. hatten und aus Phtalsäureanhydrid bestanden. Ein geringer Theil war etwas chlorhaltig, was aber wohl nur daher rühren kann, dass der Zusatz von Wasser zum Eisessig noch nicht gross genug war, um die Chromyl-

chloridbildung gänzlich aufzuheben. Durch die entstandene Phtalsäure war der Beweis erbracht, dass mein Chloroxynaphtochinon mit dem von Knyrim identisch ist: In meinem Dichlornaphtol müssen daher auch **alle drei Substituenten in einem Kern** sich befinden.

Oxydation von Chloroxynaphtochinon in concentrirtem Eisessig mit Chromsäure.

Um jeden Zweifel zu heben, ob das von mir erhaltene Chloroxynaphtochinon mit dem von Claus und Knyrim identisch sei, stellte ich aus dem α-Dichlornaphtochinon einige Gramme Chloroxynaphtochinon dar, indem ich das Dichlornaphtochinon in Alkohol löste und Kalilauge zusetzte. Durch den Zusatz von Lauge tritt sofort die charakteristische Oxychinonfarbe der Flüssigkeit ein. Diese Flüssigkeit wurde abgedampft und das Chloroxynaphtochinonkalium in Wasser gelöst und hieraus das Chloroxynaphtochinon mit Salzsäure gefällt.

Ein Gramm dieses Oxychinons wurde durch Kochen in Eisessig gelöst und hierzu die Chromsäure gegeben. Nach längerem Kochen am Rückflusskühler war die Oxydation vollendet. Zur Gewinnung der Säure wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und dann mit Aether ausgeschüt-

telt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine weisse krümmlige Masse, welche der Sublimation unterworfen wurde.

Hierbei zeigte sich die interessante Thatsache, dass das Sublimat in der That chlorhaltig war, zum Theil lag jedoch auch reine Phtalsäure vor. Dieser Thatsache gegenüber ist es ohne Zweifel, dass sich bei der Oxydation mit Chromsäure in concentrirtem Eisessig Chromylchlorid gebildet, und dieses einen Theil der gebildeten Phtalsäure chlorirt haben muss.

Ein zweiter Oxydationsversuch in Eisessig, dem ich 10 % Wasser zugesetzt hatte, lieferte reine Phtalsäure, und nur noch ein kleiner Theil zeigte ganz geringe Chlorreaktion. Hierbei verläuft die Reaktion allerdings viel langsamer und die Oxydation ist erst nach eintägigem Kochen vollständig.

Oxydation von Trichlornaphtalin mit Chromsäure in Eisessig.

Durch Oxydation meines Trichlornaphtalins musste ich, wenn die Annahme richtig war, dass mein Trichlorid mit dem von Knyrim identisch sei, das bei 189° C. schmelzende α-Dichlornaphtochinon und durch Ersatz eines Chlors, welches bekanntlich sehr leicht eliminirbar ist, durch die Hydroxylgruppe oder den Anilinrest $C_6H_5.NH$ zu den beiden Derivaten des α-Dichlornaphtochinons dem Chloroxynaphtochinon vom Schmelzunkt 215° C. und dem Chlornaphtochinonanilid vom Schmelzpunkt 202° C. gelangen.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Gramm Trichlornaphtalin in Eisessig gelöst und dazu die berechnete Menge Chromsäure gegeben und die Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation ging so nur langsam vor sich, und als das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen wurde,

schied sich eine nur wenig gelb gefärbte Masse aus, welche fast nur aus unverändertem Trichlornaphtalin bestand. Bei den folgenden Versuchen löste ich das Trichlornaphtalin durch Kochen in möglichst wenig Eisessig und gab zu dieser kochenden Lösung die berechnete Menge Chromsäure. In ganz kurzer Zeit ist so die Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd geschehen, und giesst man nun die grüne Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich ein stark gelb gefärbter Niederschlag aus, welcher zwar auch noch zum grössten Theile aus unverändertem Trichlornaphtalin besteht, aber immerhin eine bedeutend bessere Ausbeute an Naphtochinon enthält.

Bei den verschiedenen Versuchen, welche ich anstellte, um zu einem ergiebigeren Resultate an Naphtochinon zu gelangen, fand ich den Weg am Besten, dass man wenig Trichlorid in möglichst wenig kochendem Eisessig löst und in die heisse Lösung die Chromsäure sofort zusetzt.

Das so gewonnene rohe Naphtochinon hatte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 100° C., welchen das Präparat auch nach dem Sublimiren beibehielt. Alle Versuche, das Naphtochinon von dem unangegriffenen Trichlornaphtalin zu trennen, gingen fehl, da beide Körper dieselbe Fähigkeit, zu krystallisiren und zu sublimiren, zu besitzen scheinen. Da also auf diesem Wege die Reingewinnung des Naphtochi-

nons unmöglich war, so behandelte ich in der Erwartung, durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Kalilauge zu dem bei 215° C. schmelzenden Chloroxynaphtochinon zu gelangen, das Rohprodukt mit Kalilauge, wobei durch Austausch eines Chloratoms durch die Hydroxylgruppe die für Oxychinone so charakteristische Rothfärbung auch sofort eintrat.

Diese rothe Flüssigkeit wurde zur Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und nun das gebildete Kaliumsalz des Oxynaphtochinons durch Auflösen in Wasser von dem unangegriffenen Trichlornaphtalin getrennt.

Die rothe wässerige Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, um das Chloroxynaphtochinon, welches ich in derselben erwartete, auszufällen.

Es trat jedoch nicht der erwünschte gelbe Niederschlag ein, sondern derselbe hatte eine rothbraune Farbe. Auch nach wiederholtem Lösen in Lauge und dann folgendem Fällen mit Säure blieb die Farbe unverändert.

Ich verfuhr schliesslich so, dass ich das Chloroxynaphtochinonkalium in viel Wasser löste, diese Lösung erwärmte und nun fractionirt fällte.

Nach Zusatz einer geringen Säuremenge wurde abfiltrirt und das Filtrat nun mit viel Säure versetzt, wobei sich gelbe Flocken ausschieden. Auf solche Art gelang es mir zu einer geringen Quantität eines gelben Körpers zu gelangen, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol

den Schmelzpunkt 176° C. hatte. Diese Krystalle versuchte ich zu sublimiren. Unter starker Verkohlung erhielt ich kleine gelbe Nadeln, welche nunmehr den Schmelzpunkt 212° C. zeigten, und auch ausserdem alle Eigenschaften des Chloroxynaphtochinons hatten, wie es durch Oxydation des entsprechenden Dichlornaphtols erhalten war. Die Schmelzpunktdifferenz dürfte wohl nur an einer kleinen Verunreinigung liegen, welche dem Sublimate noch anhaftete.

In dem Reaktionsgemenge liegt also das bekannte bei 189° C. schmelzende α-Dichlornaphtochinon vor.

Chlornaphtochinonanilid.

Da die Reingewinnung des Chloroxynaphtochinon's auf die beschriebene Art so schwer zu erreichen war, so unternahm ich, da ein Chloratom so leicht eliminirt werden konnte, einen Versuch mit Anilin, um zu dem bekannten Anilid zu gelangen.

Das Rohproduct, Naphtochinon und Trichlornaphtalin enthaltend, wurde in Alkohol gelöst und ein Theil Anilin zugesetzt. Sofort tritt Rothfärbung der Flüssigkeit ein. Am Rückflusskühler wurde dieses Gemenge auf dem Wasserbade einen halben Tag gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich rothe Nadeln, zugleich aber auch unverändertes Trichlornaphtalin ausgeschieden.

Durch Krystallisation konnte ich keine Trennung der beiden Körper erzielen, wesshalb ich zur Sublimation schritt.

Hierbei zeigte es sich, dass, wenn man die Temperatur nicht zu hoch steigen lässt, zuerst Trichlornaphtalin, dann ein Gemenge desselben mit Anilid und erst zuletzt reines Anilid sublimirt.

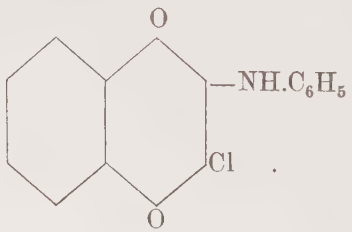
Das so gewonnene Anilid hatte den constanten Schmelzpunkt 202° C. (uncorr.) — Es bildet prachtvoll glänzende rothe Blättchen.

Bei der Sublimation verkohlt zwar ein grosser Theil, jedoch ist dieses der einzige Weg, um zu einem reinen Präparate zu gelangen.

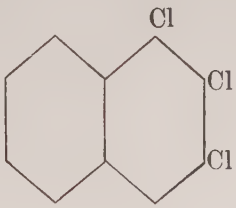
Aus zehn Gramm Trichlornaphtalin erhielt ich nur 0,8 Anilid.

Ohne Zweifel liegt hier das bekannte Chlornaphtochinonanilid vor, welches vom α-Dichlornaphtochinon abstammend, durch Austausch eines Chloratomes gegen ein Wasserstoffatom der Amidogruppe des Anilins als Salzsäure entstanden ist; in dem Oxydationsproducte muss also α-Dichlornaphtochinon enthalten sein.

Mein Anilid muss daher folgende Zusammensetzung haben:

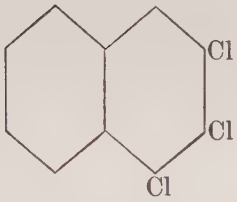


Ebenso mein Trichlornaphtalin einer der beiden folgenden Strukturen:



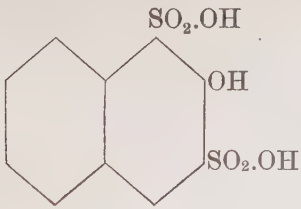
,

oder

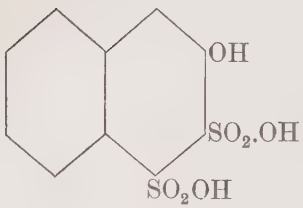


entsprechen.

Die β-Naphtol-α-Disulfonsäure muss demnach nach einem der beiden folgenden Schemata gebaut sein:



oder



.

Chlorbestimmung des Anilids:

Angewandte Substanz 0,1195 ergaben 0,0609 gr. AgCl = 0,01509 gr. Cl.

Gefunden:	Berechnet:
12,62 % Cl	12,52 % Cl.

Claus und Volz[1] erhielten aus dem β-Chlornaphtol und Dichlornaphtalin, welche durch Behandeln der β-Naphtol-β-Sulfonsäure mit Phosphorpentachlorid erhalten werden, durch Zusammenschmelzen derselben mit Salpeter und Soda einen schönen gelben Körper, den sie als Dioxynaphtalinäther definirt haben.

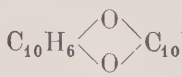
Um zu sehen, ob auch die β-Naphtol-α-Disulfonsäure denselben oder doch einen ähnlichen Körper liefern würde, wurde mein Rohmaterial, Dichlornaphtol und die chlorirten Naphtaline enthaltend, mit gleichen Theilen Salpeter und sechs Theilen Soda in einem Nickeltiegel zusammengeschmolzen. Bei einer Temperatur von ungefähr 400° C. sublimirten unverändertes Dichlornaphtol und die chlorirten Naphtaline, jedoch war kein gelb gefärbter Körper zu bemerken, wie

---

[1] Berl. Ber. 18, 3161. — Vergl. a. Volz: Inaugural-Dissert. Freiburg 1884.

ihn Claus und Volz erhalten haben. Auch bei viel höher gelegener Temperatur sublimirte nur weisses Gemenge. Hieraus glaube ich mit Gewissheit schliessen zu dürfen, dass die β-Naphtol-α-Disulfonsäure von der Bildung des gelben Körpers ausgeschlossen ist.

Dieser Körper ist keiner näheren Untersuchung unterzogen worden, sondern nach der vorgenommenen Verbrennung und Dampfdichtebestimmung hat man angenommen, dass derselbe ein Aether von folgender Struktur sei:



Um nun festzustellen, ob diese Annahme eine richtige ist, stellte ich mir aus rohem Chlornaphtol der Volz'schen Säure eine kleine Quantität dar und unterwarf denselben folgenden Versuchen:

Ist die Annahme, dass der fragliche Körper ein Aether, und nicht, wie man nach dem Ansehen zu urtheilen geneigt sein könnte, ein Naphtochinon ist, eine richtige, so müssen die Sauerstoffatome fest gebunden sein und sich durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid nicht leicht durch Chlor ersetzen lassen. Ich behandelte einen Gramm Substanz mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid bei 140° C. zwei Tage lang am Rückflusskühler. Nach dieser Zeit hatte absolut keine Ein-

wirkung stattgefunden. Auch als ich später die Operation in Schiessröhren bei einer Temperatur von 200—250° C. vornahm, war keine Veränderung eingetreten.

Durch eine Reduktion mit Jodwasserstoffsäure konnte ich hoffen, wenn der fragliche Körper ein Naphtochinon ist, zu einem Hydronaphtochinon zu gelangen: Ich behandelte ihn daher bei 80° C. am Rückflusskühler mit der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure acht Tage lang. Aber auch bei dieser Bearbeitung war keine Veränderung zu bemerken, ich glaube hiermit eine wesentliche Bestätigung der Annahme, dass der vorliegende Körper wirklich ein Aether ist, geliefert zu haben.

Sulfonirung von α-Dichlornaphtochinon.

Vor Kurzem wurde im hiesigen Laboratorium von Claus und Schoneveld van der Cloet[1] durch Chlorirung von α-Dinitronaphtochinonsulfonsäure eine α-Dichlornaphtochinonsulfonsäure dargestellt, bei welcher die Sulfongruppe die β-Stellung einnimmt, denn bei geeigneter Oxydation wird aus ihr die β-Sulphophtalsäure erhalten.

Es schien nun von Interesse, festzustellen, ob durch Sulfoniren von α-Dichlornaphtochinon dieselbe Säure gebildet wird.

1 Gramm Dichlornaphtochinon wurde mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure versetzt und die entstandene Lösung erwärmt.

Beim Eingiessen der Lösung in Wasser schied sich unverändertes α-Dichlornaphtochinon aus, es war also gar keine Einwirkung erfolgt: die ferneren Versuche wurden daher mit rauchender Schwefelsäure angestellt.

[1] Freiburger Inaugural-Dissert. 1887.

Auch hierbei ist eine starke Erwärmung nöthig, um sämmtliches Chinon in Umsetzung zu bringen. Die Flüssigkeit färbt sich dann dunkelroth, und giesst man dieselbe in Wasser, so entsteht eine schöne rothe Lösung, die einer Oxychinonfarbe vollständig gleicht.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde die Lösung mit reinem Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure zur Abscheidung des Baryts behandelt.

Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde auf dem Dampfbade bis zur Concentration der Lösung eingeengt. Beim Erkalten desselben schieden sich goldgelbe kleine Blättchen aus.

Zur Reingewinnung wurden dieselben aus Alkohol umkrystallisirt.

Kalter Alkohol nimmt nur wenig von der Säure auf, dagegen löst sie sich leicht in heissem Alkohol.

Dieselbe ist unlöslich in Aether und besitzt keinen Schmelzpunkt.

Eine vorgenommene Chlorbestimmung der Säure und Baryumbestimmung des Baryumsalzes der Säure zeigte, dass hier eine α-Dichlornaphtochinon**disulfonsäure** vorliegt.

Chlorbestimmung der Sulfonsäure:

Angewandte Substanz 0,107 gr. ergaben 0,0789 gr. AgCl = 0,01952 gr. Cl.

Für Disulfonsäure

berechnet:	gefunden:
18,34 % Cl	18,24 % Cl.

Das Baryumsalz.

Dasselbe ist von dunkelrother Farbe und stellt ein krystallinisches Pulver vor.

Es wurde dargestellt durch Sättigen der Säure mit reinem Baryumcarbonat.

Es löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser, auch etwas in stark verdünntem heissem Alkohol.

Eine Baryumbestimmung hatte folgendes Ergebniss:

Angewandte Substanz 0,5473 gr. ergaben 0,245 gr. $BaSO_4$ = 0,14362 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
26,241 % Ba	26,1 % Ba.

Fassen wir noch einmal die Hauptpunkte der vorliegenden Arbeit kurz zusammen, so sind folgende als wesentlich hervorzuheben:

1) Die β-Naphtol-α-disulfonsäure liefert bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Dichlornaphtol vom Schmelzpunkt 150° C. (uncorr.) und ein Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.).
2) Bei der partiellen Oxydation des Dichlornaphtols mit Chromsäure entsteht das bekannte Oxychlornaphtochinon vom Schmelzpunkt 215° C. Es ist also bei dieser Oxydation zum Chinon ein Chloratom wegoxydirt und dieses muss daher die α-Stellung einnehmen.
3) Bei der weiteren Oxydation des Chloroxynaphtochinons entsteht Phtalsäure: sämmtliche Substituenten müssen sich daher in demselben Kern befinden, und zwar ist für die Chloratome in unserm Dichlornaphtol nur die Stellung für ein Chlor in α und für das zweite Chlor in β möglich.

4) Bei der partiellen Oxydation des Trichlornaphtalins mit Chromsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Anilin in alkoholischer Lösung entsteht das bei 202° C. schmelzende und vom α-Dichlornaphtochinon derivirende Chlornaphtochinonanilid, in der Reaktionsmasse ist also das bekannte α-Dichlornaphtochinon vom Schmelzpunkt 189° C. enthalten: ein Chlor im Trichlornaphtalin ist also wegoxydirt worden. Alle 3 Substituenten befinden sich daher in einem Kerne und zwar nehmen sie die Stellung α, β β ein.

In der β-Naphtol-α-Disulfonsäure steht also eine Sulfongruppe in α und eine neben der Hydroxylgruppe in β-Stellung und alle drei Substituenten befinden sich auf derselben Seite des Naphtalinkernes.

5) Bei der Oxydation mit Chromsäure in **absolutem** Eisessig bilden diejenigen Chlornaphtaline, welche ihre Chloratome in demjenigen Kern haben, welcher aboxydirt wird, neben reiner Phtalsäure durch **secundäre Chlorirung** auch chlorirte Phtalsäuren.

6) Bei der Sulfonirung von α-Dichlornaphtochinon entsteht eine α-Dichlornaphtochinondisulfonsäure.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt und Herrn Privatdocenten Dr. Elbs für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im December 1887.

MORITZ CRUISMANN.